

DIE KUPFERSALZKATALYSIERTE HOMOLOGISIERUNG VON PYREN
MIT DIAZOMETHAN

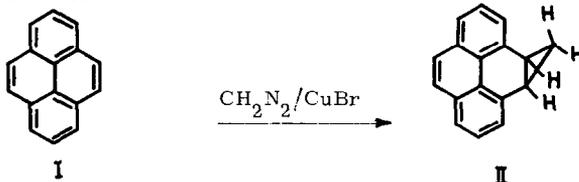
Eugen Müller und Horst Kessler

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received 6 June 1965)

IN Fortführung unserer Untersuchungen über die kupfersalzkat-
lysierte Homologisierung von Aromaten mit Diazomethan (1) unterwarfen
wir das Pyren der gleichen Reaktion. Die Umsetzung mit gasförmig-
em Diazomethan kann in der Schmelze bei ca. 140 - 150°C oder in
einer Methylenechloridlösung bei Zimmertemperatur erfolgen.

Das Gas-Chromatogramm des Umsetzungsproduktes zeigt, daß in
28 % (bei der Umsetzung in der Schmelze) bzw. 10 % (in CH_2Cl_2)
Ausbeute (bez. auf CH_2N_2) eine homologe Verbindung entstanden ist.
Die Abtrennung erfolgte durch Säulenchromatographie über basisches
Aluminiumoxid, das mit Pikrinsäure gesättigt war (1). Dabei wird
die homologe Verbindung zuerst eluiert. Das UV-Spektrum und das
Kernresonanzspektrum beweisen die Konstitution als Cyclopropano-
1,2-dihydro-pyren:



II ist eine farblose Substanz (Schmp. 135°).

Das UV-Spektrum ist phenanthrenähnlich und von demjenigen des
Pyrens deutlich verschieden:

$$\lambda_{\text{max}}^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \quad 260 \text{ m}\mu (\log \epsilon = 4.56); \quad 290 (4.15); \quad 303 (4.08).$$

(1) letzte Mitteil.: E. Müller, H. Kessler und H. Suhr, THL 1965, 423,
No. 8.

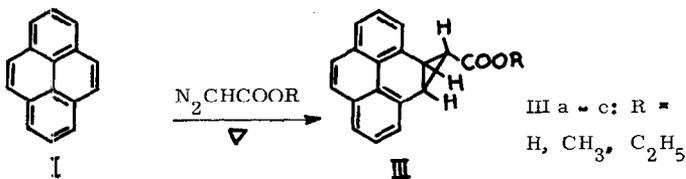
Im Kernresonanzspektrum treten neben den aromatischen Absorptionen ($\tau = 2.4$; relative Intensität 8) das A_2BX -System der Cyclopropanprotonen auf ($\tau_A = 7.25$; $\tau_B = 8.38$; $\tau_X = 9.95$; $J_{AB} = J_{cis} = 8.8$ Hz, $J_{AX} = J_{trans} = 5.0$ Hz, $J_{BX} = J_{gem.} = -4.0$ Hz).

Das Spektrum ähnelt sehr demjenigen des Dibenzonorcaradiens (1), und die gefundenen Verschiebungen und Kopplungen bestätigen die Struktur.

Badger u. a. (2) setzten Pyren mit Diazoessigester bei 150° um. Sie konnten dabei in 5% Ausbeute das 1'-Carboxy-cyclopropano-1,2-dihydropyren (IIIa) isolieren. Die Konfiguration am Cyclopropanring war dabei ungewiß.

Die Nacharbeitung dieser Reaktion ergab nach der Veresterung mit Diazomethan den Methylester (IIIb) (Schmp. $152 - 153^\circ$). Das UV-Spektrum dieser Substanz ist dem von II sehr ähnlich:

$\lambda_{\max}^{C_2H_5OH}$ 260 m μ ($\log \epsilon = 4.60$); 290 (4.11); 302 (4.10). Im NMR-Spektrum sieht man aromatische Protonen bei 2.38τ , die Methoxygruppe bei 6.36τ sowie ein A_2X -Spektrum für die Cyclopropanprotonen bei 6.61τ und 8.80τ . Die Kopplung beträgt für $J_{AX} = 3.8$ Hz. Die chemische Verschiebung der Cyclopropanprotonen und der Methoxygruppe lassen sich mit dem trans-Dibenzonorcaradiencarbonsäuremethylester (3) vergleichen. Ebenso kann man aus der Größe der Kopplungskonstante ersehen, daß der Carboxylgruppe die trans-Konfiguration am Dreiring zukommt (4).



Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die Analysen sind befriedigend. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Wir danken Herrn Dr. Melera, Varian - Zürich, und Herrn Dr. H. Suhr, Tübingen, für die Aufnahme der NMR-Spektren.

- (2) G.M. Badger, J.W. Cook und A.R.M. Gibb, J. Amer. chem. Soc. 1951, 3456.
- (3) G.E. Hall und J.P. Ward, THL 1965, 437 (No. 8)
- (4) Über Cyclopropankopplungen siehe E. Müller, H. Kessler und H. Suhr, THL 1965, 423 (No. 8) Lit. (6).